Über

ein neues Verfahren zur Acylierung von Alkoholen und Phenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Friedrich Hollandt

aus Güstrow in Mecklenburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Über

ein neues Verfahren zur Acylierung von Alkoholen und Phenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Friedrich Hollandt

aus Güstrow in Mecklenburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. A. Einhorn, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zur Einführung von Acylgruppen in Alkohole und Phenole dienen im allgemeinen dieselben Methoden. Die Ester der Alkohole entstehen oft direkt aus Säure und Alkohol durch Wasserabspaltung.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Um das bei der Reaktion sich bildende Wasser, welches verseifend auf den Ester einwirken würde, unschädlich zu machen, gibt man zweckmässig zu dem Gemenge von Säure und Alkohol konzentrirte Schwefelsäure hinzu. Andere sehr häufig angewandte Verfahren zur Darstellung dieser Ester bestehen darin, dass man Säurechloride auf Alkohole oder Halogenalkyle auf die Silbersalze der Säuren reagieren lässt.

$$CH_3COCl + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + HCl$$
$$CH_3COOAg + C_2H_5J = CH_3COOC_2H_5 + AgJ.$$

Man kann die Ester auch durch Einleiten von HCl in ein Gemenge von Säure und Alkohol bis zur Sättigung gewinnen. Wahrscheinlich wird aus der Säure zunächst durch den Chlorwasserstoff das Säurechlorid gebildet, welches sich dann nach obiger Gleichung mit dem Alkohol zu Ester umsetzt.

$$CH_3COOH + HCl = CH_3COCl + H_2O$$
$$CH_3COCl + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + HCl.$$

E. Fischer[1]) hat vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass Kochen der Säure mit der dreifachen Menge Alkohol, der nur 1—3 % Salzsäure enthält, in den meisten Fällen die Veresterung eben so gut oder besser bewirkt, als Sättigen der alkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure. Diese Esterifizierungsweise mittelst wenig HCl

1) Ber. 28, 1150; 28, 3252.

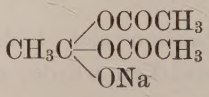
ist dann namentlich von V. Meyer[1]) bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Esterbildung mit Erfolg benutzt worden.

Die acylierten Phenole erhält man entweder durch Erwärmen der Phenole mit den betreffenden Säuren und $POCl_3$[2]) oder mit den Säurechloriden resp. Säureanhydriden.

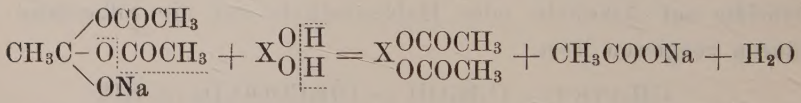
$$3CH_3COOH + 3C_6H_5OH + POCl_3 = 3CH_3COOC_6H_5 + 3HCl + H_3PO_4$$

$$2C_6H_5OH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = 2CH_3COOC_6H_5 + H_2O$$

Nach Liebermann und Hörmann[3]) empfiehlt es sich oft, bei der Acetylierung von Phenolen gleiche Gewichtsmengen von Phenol und Natriumacetat mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid zu kochen. Das essigsaure Natron soll dabei zunächst mit dem Essigsäureanhydrid folgendes Additionsprodukt



liefern, welches wegen seines Bestrebens normales essigsaures Natron zurückzubilden, die Acetylierung nach der allgemeinen Gleichung



bewirkt.

Mit grosser Leichtigkeit lassen sich oft Alkohole und Phenole benzoylieren, wenn man sie in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid zusammenbringt und mit Natronlauge so lange schüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Dieses Verfahren rührt von Schotten und Baum[4]) her, die es zuerst bei der Benzoylierung von Coniin anwandten. Baum[5]) hat dann später verschiedene Amidosäuren auf gleiche Weise benzoyliert. Baumann,[6]) der die Methode ganz allgemein bei Aminen erprobte und sie auch

---

1) Ber. 28, 3201; 29, 1400.
2) J. pr. Ch. **25**, 282; **26**, 62.
3) Ann. 196, 319.
4) Ber. 17, 2548.
5) Ber. 19, Ref. 307; Zeitschrift für physiol. Chemie 9, 465.
6) Ber. 19, 3218; 21, 2744.

zuerst zur Benzoylierung der Alkohole benutzte, fand, dass die einfachen Amine, wie NH_3, $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$ u. a. dabei nur geringe Ausbeuten an Benzoylverbindung geben, während die Diamine, wie Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin vollständig in die Benzoate übergeführt werden können. Bei der Benzoylierung der Alkohole erhielt er ebenfalls recht günstige Resultate. Bei den mehrwertigen Alkoholen bestand das Endprodukt jedoch stets aus einem Gemenge mehrerer Benzoate, welche nicht von einander getrennt werden konnten, beispielsweise beim Glycerin aus viel Dibenzoat und sehr wenig Tribenzoat. Skraup,[1]) der die Baumann'schen Untersuchungen wiederholte und diese Methode auch auf Phenole ausdehnte, kam zu dem Schluss, dass unter Anwendung derselben die hydroxylhaltigen Körper mit wenigen Ausnahmen vollständig benzoyliert werden können. Nach ihm liefert die Benzoylierung des Glycerins, die genau nach der Baumann'schen Vorschrift ausgeführt wurde, ein Tribenzoat vom Schmelzpunkt 76—76,5°.

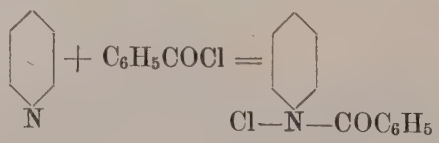
Bei den mehrwertigen Phenolen sollen sich neben den höchstbenzoylierten Derivaten niedere Ester bilden, die er jedoch im allgemeinen nicht weiter berücksichtigt hat. Nur bei der Benzoylierung von Resorcin und Pyrogallol gibt Skraup an, dass die vom Dibenzoat des Resorcins und vom Tribenzoat des Pyrogallols getrennten kalischen Filtrate, nachdem sie nahezu mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert waren, an Aether erstarrende Oele abgeben. Im ersteren Falle erhielt er einen in Wasser löslichen Körper vom Schmelzpunkt 110—112°, der mit Eisenchlorid dieselbe Farbenreaktion, wie Resorcin gab, dessen Schmelzpunkt bei 118° liegt, im zweiten Falle einen ebenfalls in Wasser ziemlich leicht löslichen Körper vom Schmelzpunkte 129—131,5°, der mit Eisenchlorid die Farbenreaktion des bei 132° schmelzenden Pyrogallols zeigte. Das von mir dargestellte und weiter unten beschriebene reine Monobenzoylresorcin schmilzt aber bei 135°, ist in Wasser so gut wie unlöslich und gibt mit Eisenchlorid nicht die Farbenreaktion des Resorcins. Die von mir ebenfalls dargestellten niederen Benzoylester des Pyrogallols, das Mono- und Dibenzoylpyrogallol, schmelzen bei 140° und bei 108° und sind in Wasser auch so gut wie unlöslich. Die erstere Verbindung gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne, letztere Verbindung eine gelbe Färbung. Es ist daher im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die von Skraup für niedere Ester des Resorcins und Pyrogallols ge-

1) Monatsh. 10, 389.

haltenen Verbindungen grösstenteils unverändertes Resorcin und Pyrogallol waren. In der letzten Zeit ist nun von Einhorn bei der Acylierung von Alkoholen und Phenolen öfters mit gutem Erfolge statt Aetznatron Pyridin angewendet worden. Dabei hatte sich gezeigt, dass man bei mehrwertigen Alkoholen und Phenolen, zum Unterschied von der Schotten-Baumann'schen Methode, oft niedere Ester in verhältnismässig guter Ausbeute erhalten kann. Zweck dieser Arbeit war es, zu untersuchen, ob man ganz allgemein Alkohole und Phenole mittelst Pyridins, und zwar mit denselben günstigen Resultaten wie nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren, acylieren könne. Bei mehrwertigen Alkoholen und Phenolen wurde ein besonderes Augenmerk darauf gerichtet, niedere Ester darzustellen. Wo die Pyridinmethode im Stiche liess, wurde versucht, auf anderm Wege diese Ester zu gewinnen. Es bestand auch die Absicht, diese Acylierungsmethode auf primäre und sekundäre Basen zu übertragen, eine Aufgabe, die jedoch überflüssig wurde, als einige Zeit nach den von Einhorn ausgeführten Vorversuchen eine Arbeit von Deninger[1]) über den gleichen Gegenstand erschien, in welcher gezeigt wurde, dass sich Thiocarbanilid in Gegenwart von Pyridin mittelst Acetylchlorids resp. Benzoylchlorids in Monoacetylthiocarbanilid und Dibenzoylthiocarbanilid überführen lässt.

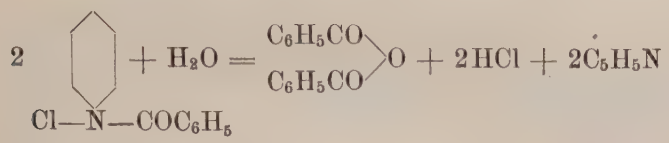
$$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(COCH_3)C_6H_5\end{matrix} \qquad CS\begin{matrix}N(COC_6H_5)C_6H_5\\N(COC_6H_5)C_6H_5\end{matrix}$$

Deninger[2]) hat auch angegeben, dass Benzoylchlorid, trockene Soda und Pyridin unter reichlicher Bildung von Benzoesäureanhydrid auf einander einwirken, während Benzoylchlorid mit Soda allein nicht reagiert. Diese Bildungsweise von Benzoesäureanhydrid ist übrigens bereits schon 2 Jahre früher von Minnuni[3]) aufgefunden und erklärt worden, was Deninger übersehen zu haben scheint. Wenn man nämlich zu Pyridin Benzoylchlorid hinzufügt, so findet eine lebhafte Reaktion statt und es scheidet sich ein braun gefärbtes Additionsprodukt von Benzoylchlorid und Pyridin ab.

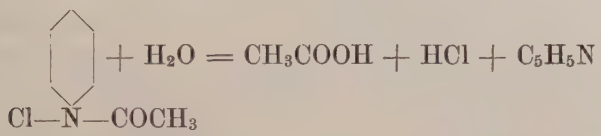


1) Ber. 28, 1322.
2) Ber. 28, Ref. 68.
3) Ber. 26, Ref. 54; Gazett. chimic. 22, 213–217.

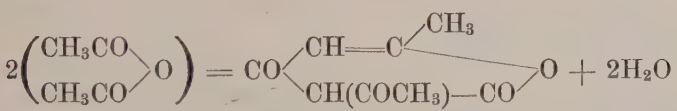
Diese Verbindung wird nach Minnuni durch die Einwirkung von Wasser in Benzoesäureanhydrid, HCl und Pyridin zersetzt im Sinne folgender Gleichung



Auch die Entstehungsweise der Dehydracetsäure aus Pyridin und Acetylchlorid, welche von Dennstedt und Zimmermann[1]) zuerst beobachtet wurde, erklärt Minnuni durch eine intermediäre Bildung von Essigsäureanhydrid. Acetylchlorid und Pyridin wirken äusserst heftig aufeinder ein. Dabei entsteht ein Additionsprodukt, welches nach Dennstedt durch Wasser zum weitaus grössten Teil in HCl, Essigsäure und Pyridin zersetzt wird,



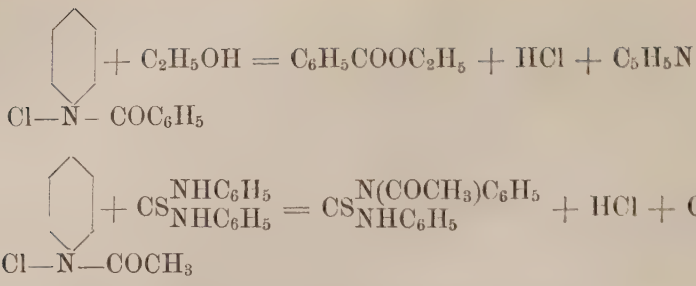
während ein kleiner Theil mit Wasser Dehydracetsäure bildet. Minnuni nimmt an, dass hierbei zunächst Essigsäureanhydrid entsteht, welches sich dann unter H_2O-Abspaltung zu Dehydracetsäure kondensiert.



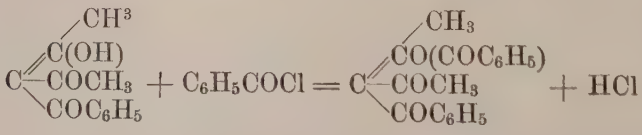
Diese Additionsprodukte von Säurechloriden und Pyridin spielen nun auch bei der Acylierung von Alkoholen, Phenolen und Basen mittelst Pyridins eine äusserst wichtige Rolle, insofern als das offenbar nur sehr locker gebundene Cl-Atom unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen mit den Hydroxylwasserstoffen der Alkohole und Phenole, resp. den Amidwasserstoffen der Amine HCl bildet, wodurch den Resten Gelegenheit gegeben wird, sich mit den Acylgruppen zu vereinigen.

---

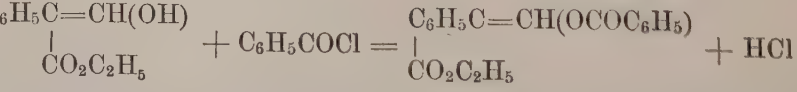
1) Ber. 19, 75.



Zuweilen tritt die Bildung der Ester schon beim Eintragen des Säurechlorids in die Pyridinlösung des betreffenden Alkohols oder Phenols bei Eiskühlung momentan vollständig ein. Manchmal verläuft die Reaktion langsamer. Man erkennt dies daran, dass die Abscheidung von salzsaurem Pyridin erst allmählich vor sich geht. Zu einer Zeit, wo diese Arbeit bereits in Angriff genommen war, wurde von Claisen[1]) berichtet, dass bei Gegenwart von Pyridin 1,3 Diketone und 1,3 Ketonsäuren sehr leicht benzoyliert werden können. Z. B. gibt Benzoylchlorid mit dem monobenzoylierten Acetylaceton (Benzoyldiacetylmethan) das Benzoat dieses Körpers.



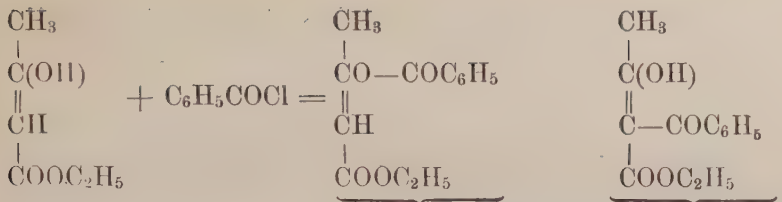
Wislicenus[2]) hat auf die gleiche Weise den Oxymethylenphenylessigester benzoyliert.



Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit ist dann von Claisen[3]) die hochinteressante Mitteilung gemacht worden, dass mittelst Pyridins aus Acetessigester und Benzoylchlorid stets O-Benzoylderivate, aus Natracetessigester und Benzoylchlorid aber stets C-Benzoylderivate erhalten werden.

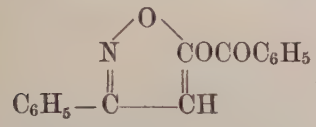
---

1) Ann. 291, 106.
2) Ann. 291, 195.
3) Ann. 297, 2.

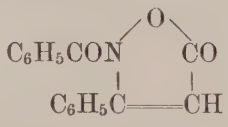


O-benzoyliertes Derivat mit Pyridin. C-benzoyliertes Derivat aus Natracetessigester.

Ebenso können nach Claisen Benzoylessigester, Oxalessigester, Acetonoxalester, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan mittelst des Pyridinverfahrens glatt in die O-Benzoylderivate verwandelt werden. Ferner soll nach Rabe's[1]) Angaben bei der Benzoylierung von Phenylisoxazolon mit Pyridin hauptsächlich das Benzoylderivat der Enolform neben wenig Benzoylderivat der Iminform entstehen, während die Benzoylierung nach der Schotten-Baumann'schen Methode umgekehrt hauptsächlich letzteren Körper liefert.



Benzoylderivat der Enolform.



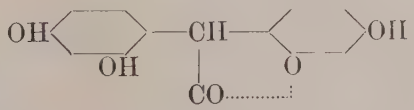
Benzoylderivat der Iminform.

Ausserdem wurde noch von Erdmann[2]) mitgeteilt, dass man den Rhodinol $C_{10}H_{17}(OH)$ mittelst Benzoylchlorids resp. Acetylchlorids und Pyridins sehr leicht acylieren könne.

Durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Diphenylamin in Pyridin und Chloroform erhielt er das Diphenylcarbaminsäurechlorid, welches weiter bei Gegenwart von Pyridin mit Rhodinol unter Bildung von Diphenylurethanrhodinol reagierte.

$$(C_6H_5)_2NH + COCl_2 = (C_6H_5)_2NCOCl + HCl$$
$$(C_6H_5)_2NCOCl + C_{10}H_{17}(OH) = (C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17} + HCl$$

Endlich sei noch erwähnt, dass J. Hewitt und G. Pope[3]) ebenfalls in allerletzter Zeit folgenden Körper



1) Ber. 30, 1614.
2) J. pr. Ch. 56, 43.
3) C. B. 739, 14, 1897.

welchen sie aus einem Kondensationsprodukt von Resorcin und Chloral bei Einwirkung von 2 Mol. Wasser erhielten, mittelst Benzoylchlorids und Pyridins in ein Tribenzoat übergeführt haben.

Die Benzoylierung von Alkoholen mittelst der Pyridinmethode wurde von mir am Glycerin, Erythrit und Mannit studiert. Alle drei Alkohole sind bereits nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren benzoyliert worden. Beim Glycerin sind, wie bereits erwähnt, Baumann[1]) und Skraup[2]) zu verschiedenen Endprodukten gelangt, obgleich sie mit denselben Substanzmengen gearbeitet haben, nämlich Baumann zu einem Gemenge von viel Dibenzoat und wenig Tribenzoat vom Schmelzpunkt 70° und Skraup zum Tribenzoat vom Schmelzpunkt 76—76,5°. Stohmann und Rodatz[3]) haben auf dieselbe Weise ein Tribenzoat, welches zwischen 72,5—73° schmolz, erhalten. Van Romburg,[4]) der durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Epichlorhydrin das Tribenzoylglycerin dargestellt hat, gibt den Schmelzpunkt desselben bei 74° an. Nach der Pyridinmethode entsteht aus Glycerin und 3 Mol. Benzoylchlorid der Tribenzoylester, welcher dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie der von Skraup beschriebene Körper besitzt. Erythrit gab, nach Schotten-Baumann benzoyliert, nur ein Tetrabenzoat. Nach dem Pyridinverfahren erhält man bei Anwendung von 4 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Erythrit ein Estergemenge von Di-, Tri- und Tetrabenzoat, welche Verbindungen alle drei in reinem Zustande isoliert werden konnten. Vom Mannit hat Skraup nach Schotten-Baumann einen Pentabenzoyl- und Hexabenzoylester darstellen können. Letzterer schmilzt bei 149°. Nach Rodatz[5]) liegt der Schmelzpunkt dieses Esters bei 124—125°. Die Benzoylierung des Mannits in Pyridin, welche in der Wärme vorgenommen werden musste, da Mannit in kaltem Pyridin sehr schwer löslich ist, lieferte merkwürdiger Weise unter Anwendung von 6 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Mannit nur ein Dibenzoat. Die Bemühungen, Geraniol in Pyridinlösung mittelst Benzoylchlorids, Phtalylchlorids, Phtalsäureanhydrids zu acylieren, hatten keinen Erfolg. Es wurde stets unverändertes Geraniol wieder gewonnen.

---

1) Ber. 19, 3218.
2) Monatsh. 10, 389.
3) J. pr. Ch. 36, 353.
4) Ebenda.
5) Ebenda.

Die Acylierung der Phenole lieferte im allgemeinen recht günstige Resultate; und da acylierte Phenole, speziell die Benzoylderivate wie z. B. Benzoylguajacol, Benzoyl-β-Naphtol u. a., vielfach Verwendung als Heilmittel finden, so beanspruchen dieselben, namentlich die bisher wenig beachteten oder nicht bekannten niederen Ester mehrwertiger Phenole, ein erhöhtes Interesse.

Es wurde zunächst β-Naphtol, als Repräsentant eines einwertigen Phenols der Einwirkung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid in Pyridinlösung unterworfen, wobei in quantitativer Ausbeute das Benzoat und Acetat des β-Naphtols entsteht. In der Literatur finden sich über das Benzoyl-β-Naphtol nur Angaben in den Lehrbüchern von Löbisch[1]) und Fischer,[2]) nach welchen es durch Erwärmen von β-Naphtol und Benzoylchlorid erhalten worden ist. Es dient in der Medizin als Darmantiseptikum. Ueber das Acetat des β-Naphtols liegen Arbeiten von Schäffer,[3]) O. Miller[4]) und Gräbe[5]) vor. Ersterer hat zur Darstellung dieses Esters β-Naphthol und Acetylchlorid erwärmt, Miller 2 Teile Essigsäureanhydrid mit 1 Teil β-Naphtol 8 Stunden lang bis zum gelinden Sieden erhitzt. Gräbe gewann das Acetat durch Einwirkung von Eisessig auf β-Naphtol in der Wärme. 10 g β-Naphtol lieferten beim Erhitzen mit 80 ccm Eisessig während 7—8 Stunden auf 240° allerdings nur 3 g Acetat.

Die Einführung von Acylgruppen in mehrwertige Phenole ist zuerst ausführlich von Nachbaur[6]) beschrieben worden. Derselbe hat Säurechloride im Ueberschuss auf Brenzcatechin, Pyrogallol und Gallussäure in der Wärme einwirken lassen, dabei jedoch grösstenteils keine reinen Endprodukte erhalten. So weist Schiff,[7]) der auf dieselbe Weise Gallussäure und Gallussäureester acetylierte und benzoylierte, nach, dass die von Nachbaur als Dibenzoyl- und Tetraacetylgallussäure angesprochenen Verbindungen Tribenzoyl- und Triacetyl-Gallussäure darstellen. Nach Malin[8]) besteht das beim Erhitzen von Resorcin mit überschüssigem Benzoylchlorid resultierende Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von viel Dibenzoat neben wenig

---

1) Seite 309.
2) Seite 220, Aufl. 1894.
3) Ann. 152, 288.
4) Ber. 14, 1602.
5) Ann. 209, 147.
6) Ann. 107, 244.
7) Ann. 163, 209.
8) Ann. 138, 76.

Monobenzoat. Durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist lassen sich beide Verbindungen leicht von einander trennen. Döbner[1]) hat ebenfalls sowohl Resorcin als auch Brenzcatechin der Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid in der Wärme ausgesetzt und dabei die Dibenzoate beider Phenole erhalten, deren Schmelzpunkt er bei 117° und 84° fand. Witt und Mayer[2]) haben zuerst in grösserer Menge den Monobenzoylbrenzcatechinester dargestellt, indem sie eine wässerige Brenzcatechinlösung innig mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid verrührten und dann Sodalösung hinzu fliessen liessen.

Resorcin und Brenzcatechin liefern in Pyridinlösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid ein Gemenge von Mono- und Dibenzoat. Während aber die Benzoylierung des Resorcins viel Dibenzoat neben sehr wenig Monobenzoat gab, führte die Benzoylierung des Brenzcatechins umgekehrt gerade zu verhältnismässig viel Mono- und wenig Dibenzoylbrenzcatechin. Die Ausbeute an Monobenzoylresorcin konnte auch durch ganz langsames Eintragen von Benzoylchlorid in die durch Kältemischung stark gekühlte Pyridinlösung nicht sonderlich vermehrt werden. Es wurde daher versucht, diesen Ester nach der Witt-Mayer'schen beim Brenzcatechin erprobten Vorschrift darzustellen, wobei eine befriedigende Ausbeute an Monoester erhalten wurde. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode hat Skraup[3]) nur das Dibenzoat des Resorcins gewonnen; der von ihm erwähnte Monobenzoylester ist, wie bereits oben auseinandergesetzt, kein reines Produkt gewesen.

Recht interessant gestalten sich die Verhältnisse beim Pyrogallol, welches beim Benzoylieren nach der Schotten-Baumann'schen Methode nur ein Tribenzoat[3]) liefert.

Wenn man zu einer Auflösung von Pyrogallol in etwa der 10fachen Menge Pyridin die einem Molekül entsprechende Menge Benzoylchlorid hinzufügt, so resultiert stets ein Gemenge von Mono- und Tribenzoylpyrogallol, die durch Natronlauge leicht von einander getrennt werden können. Es hat hier die Erfahrung gelehrt, dass man mehr Monobenzoylpyrogallol gewinnt, wenn man das Benzoylchlorid allmählich unter Eiskühlung hinzugibt und das Reaktionsgemisch mehrere Stunden in der Kälte stehen lässt. Dasselbe Estergemenge von Mono- und Tribenzoat wurde auch stets erhalten, wenn

---

1) Ann. 210, 246.
2) Ber. 26, 1076.
3) Monatshefte 10, 389.

man zu 1 Mol. Pyrogallol 2 Mol. Benzoylchlorid hinzufügte. Nur war in diesem Falle die Ausbeute an Monobenzoylpyrogallol bedeutend verringert. Ein Dibenzoat des Pyrogallols bildet sich dagegen, und zwar in verhältnismässig guter Ausbeute, wenn man 1 Mol. Pyrogallol mit 2 Mol. Benzoylchlorid ohne Zusatz irgend eines Lösungsmittels auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Pyrogallol in der Wärme entsteht dagegen zum grössten Teil eine schmierige Masse, aus welcher sich nur geringe Mengen Monobenzoylpyrogallol isolieren lassen. Endlich wurden noch äquimolekulare Mengen Pyrogallol und Benzoesäureanhydrid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, in der Hoffnung, so zum Dibenzoat zu gelangen. Dies war jedoch nicht der Fall. Es entstand vielmehr Monobenzoylpyrogallol neben Benzoesäure nach folgender Gleichung

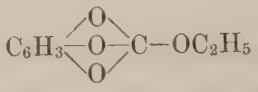
$$C_6H_3(OH)_3 + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O = C_6H_3(OH)_2OCOC_6H_5 + C_6H_5COOH$$

Physiologisch interessant ist die Thatsache, dass das Monobenzoylpyrogallol stark anästhesierend auf die Schleimhäute wirkt. Trotzdem kommt der Verbindung aber eine medizinische Bedeutung nicht zu, weil sie die alkalischen Körpersäfte bräunt und noch andere unvorteilhafte Eigenschaften besitzt. Merkwürdiger Weise zeigt das Dibenzoylpyrogallol keine Spur von anästhesierender Wirkung mehr.

Bei der Acetylierung des Pyrogallols unter Anwendung von Pyridin resultierte nur eine Triacetylverbindung. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Pyrogallol und Acetylchlorid bildet sich hingegen das Monoacetylpyrogallol. Kommen hierbei 2 Mol. Acetylchlorid zur Anwendung, so stellt das Endprodukt wahrscheinlich ein Gemenge von Mono- und Diacetat dar, welche Verbindungen jedoch nicht von einander getrennt werden konnten.

Lässt man nach der Pyridinmethode 3 Mol. Chlorkohlensäureester auf Pyrogallol einwirken, so entsteht in guter Ausbeute der Trikohlensäureester, während mit 1 oder 2 Mol. $ClCOOC_2H_5$ ein Gemenge von Pyrogalloltrikohlensäureester neben wenig Dikohlensäureester erhalten wird, welche mit Natronlauge von einander getrennt werden können. Versuche, durch Erwärmen der entsprechenden Mengen Chlorkohlensäureester und Pyrogallol einen Mono- oder Di-Ester darzustellen, scheiterten. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Pyrogallol liegen übrigens schon Arbeiten von

Bender[1]) und V. Syniewski[2]) vor. Ersterer hat Chlorkohlensäureester langsam zu einem Gemisch von gepulvertem Aetzkali und Pyrogallol hinzugefügt, dabei jedoch nicht den Trikohlensäureester des Pyrogallols, sondern eine Substanz von folgender Konstitution erhalten



V. Syniewski[2]) bediente sich bei der Darstellung der Methylcarbonate mehrwertiger Phenole, die er in Benzollösung ausführte, als Salzsäure entziehendes Mittel des Calciumcarbonats, und gelangte auf diese Weise zum normalen Trikohlensäuremethylester des Pyrogallols, während er bei Anwendung von Na_2CO_3 oder NaOH stark dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte erhielt.

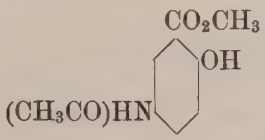
Die Benzoylierung der Gallussäure und des Gallussäuremethylesters mittelst Pyridins führte nur zu den höchst benzoylierten Derivaten der Verbindungen, zu der Tribenzoylgallussäure und dem Tribenzoylgallussäuremethylester. Erhitzt man jedoch Gallussäuremethylester mit 1 oder 2 Mol. Benzoylchlorid etwa 3 Stunden auf dem Wasserbad, so erhält man auch die niederen Benzoate, welche in Alkalien löslich sind, von denen jedoch nur die Monobenzoylverbindung in einem ziemlich reinen Zustand isoliert werden konnte. Alle Bemühungen, auf die gleiche Weise auch zu niederen Estern der Gallussäure zu gelangen, waren erfolglos. Die von Schiff[3]) durch Erwärmen der Gallussäure mit überschüssigem Benzoylchlorid dargestellte Verbindung, welche eine Tribenzoylgallussäure vorstellen soll, hat ganz andere Eigenschaften, wie meine Tribenzoylgallussäure. Während mein Tribenzoat sehr schön krystallisiert und bei 191° schmilzt, ist die Schiff'sche Verbindung amorph und schmilzt bereits bei 85°. In der letzten Zeit ist nach der Schotten-Baumann'schen Methode von der chemischen Fabrik Landshoff und Meyer in Grünau[4]) eine Tribenzoylgallussäure dargestellt worden, welche in ihren Eigenschaften vollständig meinem Tribenzoat gleicht. Der Schmelzpunkt ist aber etwas niedriger, nämlich zu 186° angegeben. Endlich wurde noch Tannin bei Gegenwart von Pyridin

1) Ber. 13, 698.
2) Ber. 28, 1875.
3) Ann. 163, 209.
4) Pat. Nr. 2717.

der Einwirkung von Chlorkohlensäureester unterworfen, wobei jedoch kein zufriedenstellendes Resultat erzielt wurde.

Alkalilösliche acetylierte und benzoylierte Tanninverbindungen[1]) können in guter Ausbeute durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Tannin bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünungsmittels unter Zugabe von $POCl_3$ — oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf wässeriges Tannin bei Gegenwart von Alkali erhalten werden.

Von Interesse war die Frage, ob bei der Acylierung von Körpern, welche eine Amino- und Oxygruppe enthalten, die Acylgruppe an die Amino- oder an die Oxygruppe treten würde. Die zur Beantwortung dieser Frage vorgenommene Acetylierung des p-Aminosalicylsäuremethylesters mittelst Acetylchlorids und Pyridins führte zu dem in der Aminogruppe acetylierten Derivat.



Die Bemühungen ein anorganisches Säurechlorid, Phosphoroxychlorid auf Guajacol in Pyridinlösung einwirken zu lassen, waren ergebnislos. Als Endprodukt resultierte unverändertes Guajacol. Vor kurzem gelang es Boscogrande,[2]) einen Phosphorsäuretriguajacolester durch direkte Einwirkung von PCl_5 auf Guajacol in Benzollösung und darauf folgende Destillation im Wasserdampfstrom darzustellen. Und Autenrieth[3]) hat neuerdings gezeigt, dass man, analog dem Schotten-Baumann'schen Benzoylierungsverfahren, einwertige Phenole beim Schütteln mit $POCl_3$ und NaOH bequem in Phosphorsäureester überführen kann.

Eine sehr merkwürdige Reaktion wurde beobachtet, als ich zu einer Lösung von β-Naphtol in Pyridin Eisessig gab, und dann in der Absicht, in saurer Lösung zu benzoylieren, die dem β-Naphtol entsprechende Menge Benzoylchlorid hinzufügte. Es resultiert dabei nicht das erwartete Benzoat, sondern neben Benzoesäure in annähernd quantitativer Ausbeute das Acetat des β-Naphtols. Eine ähnliche Reaktion, allerdings zwischen Säurederivaten primärer und

---

1) Farbenfabriken Bayer & Co. D. R. P. Nr. 78879. 92420.
2) C. B. 97. II 481.
3) Ber. 30, 2369.

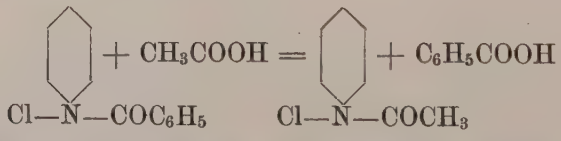
sekundärer Amine, der aromatischen und aliphatischen Reihe und organischen Säurechloriden hat schon Amé Pictet[1]) beobachtet. Wenn man nämlich, freilich bei einer Temperatur von 140—150°, die Acylverbindung eines Amins mit dem Chlorid einer C-reicheren Säure behandelt, so verdrängt nach ihm das C-reichere Radikal stets das C-ärmere. Es bildet sich z. B. aus Acetanilid und Benzoylchlorid, Acetchlorid und Benzanilid, aus Formanilid und Acetylchlorid, Acetanilid, Salzsäure und Kohlenoxyd, da das Ameisensäurechlorid nicht existiert.

$$C_6H_5NHCOCH_3 + C_6H_5COCl = C_6H_5NHCOC_6H_5 + CH_3COCl$$
$$C_6H_5NHCOH + CH_3COCl = C_6H_5NHCOCH_3 + HCl + CO$$

Polzenius[2]) erhielt in analoger Weise beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure oder deren Anhydriden im Paraffinbad, neben kleinen Mengen HCl, die entwichen, die Chloride der entsprechenden Säuren. Aus Essigsäure und Benzoylchlorid entstand Benzoesäure und Acetylchlorid, aus Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Benzoesäureanhydrid und Acetylchlorid

$$CH_3COOH + C_6H_5COCl = C_6H_5COOH + CH_3COCl$$
$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2CH_3COCl$$

Dieser Prozess, der sich hier bei hoher Temperatur abspielt, vollzieht sich bei Gegenwart von Pyridin schon in der Eiskälte und zwar setzt sich offenbar das zunächst entstehende Benzoylpyridinchlorid momentan mit der Essigsäure unter Bildung von Benzoesäure und Acetylpyridinchlorid um.

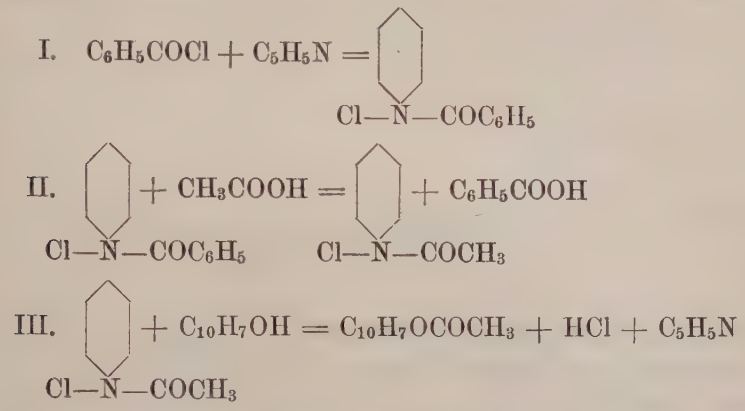


Wie schnell die Reaktion verläuft, geht daraus hervor, dass, wenn man Benzoylchlorid in Eisessigpyridinlösung, welche einen Ueberschuss von Säure enthält und gut gekühlt wird, einträgt, und dann das Gemisch sofort in Eiswasser giesst, keine Spur Benzoyl-

---

1) Ber. 23, 3011.
2) Chem. Zeit. 20. Jahrg. Nr. 46.

chlorid mehr vorhanden ist. Wenn man dagegen Benzoylchlorid nur in Eisessig allein einträgt und ebenfalls das Gemisch mit viel Eiswasser verdünnt, so kann man beinahe die gesamte Menge Benzoylchlorid wieder isolieren. Die Reaktion bei der Acetylierung des β-Naphtols in Eisessig mittelst Benzoylchlorids verläuft also folgendermassen:



Ausser β-Naphtol wurde auch Isoeugenol nach dieser Methode in Eisessig mittelst Benzoylchlorids und Phtalylchlorids acetyliert. Auch die Additionsprodukte von Benzoylchlorid resp. Acetylchlorid und Pyridin konnte man direkt zur Acylierung des β-Naphtols benutzen. Zu diesem Zwecke wurden sie mit äquimolekularen Mengen β-Naphtol längere Zeit bis zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Eugenol und Isoeugenol führten die auf diese Weise vorgenommenen Acetylierungen allerdings nicht zum Ziele, woraus hervorgeht, dass gerade die Pyridin- resp. Pyridinacetatlösung bei diesem ganzen Esterifizierungsprozesse unter Umständen mit von Ausschlag gebender Bedeutung ist.

Leider gelang es nicht, Ester von Alkoholsäuren und Phenolen mit Benzoylchlorid und Pyrindin darzustellen. Löst man beispielsweise β-Naphtol und Milchsäure in Pyridin auf und fügt Benzoylchlorid hinzu, so resultiert in der Hauptsache unverändertes β-Naphtol, neben sehr wenig Benzoyl-β-Naphtol. Analoge Resultate wurden erhalten, als man statt der Milchsäure Aepfelsäure und Mandelsäure verwendete.

Da man durch Einwirkung von Phosgen[1]) auf Säuren bei hoher Temperatur die Säurechloride gewinnen kann, so war es von Interesse

---

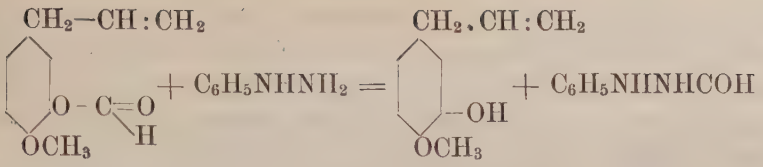
1) Kempf, J. pr. Ch. 1, 414.

zu erfahren, ob sich diese Reaktion nicht auch schon in der Kälte vollzieht, wenn man Phosgen auf eine Lösung der Säuren in Pyridin einwirken lässt. Sollte hierbei in der That ein Säurechlorid entstehen, so müsste dasselbe mit dem Pyridin ein Additionsprodukt liefern, welches dann unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines Phenols zur Bildung des entsprechenden Esters Veranlassung geben würde. Dies ist nun auch wirktich der Fall. Denn wenn man Phosgen in eine Lösung von β-Naphtol in einem Gemisch von Eisessig und Pyridin einleitet, so erhält man in guter Ausbeute das β-Naphtolacetat.

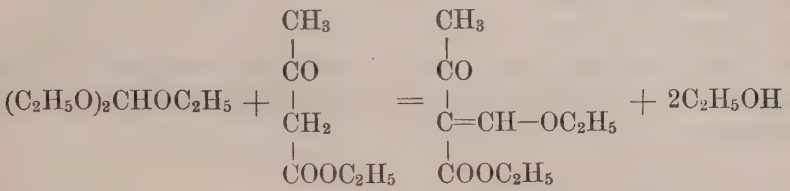
$$2CH_3COOH + COCl_2 + 2C_{10}H_7OH = 2C_{10}H_7OCOCH_3 + 2HCl + CO_2 + H_2O$$

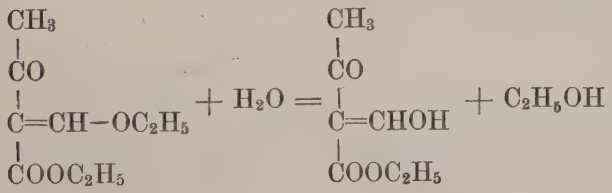
Es bietet sich demnach hierdurch eine bequeme Methode dar zur Acylierung von Phenolen. Man verfährt im allgemeinen so, dass man das betreffende Phenol in Pyridin löst, dazu die berechnete Menge derjenigen Säure gibt, deren Ester man darstellen will, und dann die berechnete Menge Phosgen hinzufügt, wobei es vollkommen gleichgültig ist, ob man mit gasförmigem Phosgen oder mit Phosgentoluollösung arbeitet.

Es wurden auf diese Weise ausser dem Acetyl-β-Naphtol noch Propionyl-, Isobutyryl- und Isovaleryl-β-Naphtol, ferner Acetyleugenol und -isoeugenol dargestellt. Dagegen eignet sich dies Phosgenpyridinverfahren nicht zur Gewinnung der Phenolester der Alkoholsäuren. Versuche, die z. B. mit Milchsäure und β-Naphtol ausgeführt wurden, ergaben unverändertes β-Naphtol wieder. Während ebenfalls alle Bemühungen, auf diesem Wege die Formylgruppe in β-Naphtol einzuführen, ergebnislos blieben, gelang es mittelst dieser neuen Methode Formyleugenol und -isoeugenol zu erhalten. Freilich waren die Ausbeuten — vielleicht weil nicht stark genug gekühlt wurde — keineswegs zufriedenstellend und war es ausserdem notwendig, einen grossen Ueberschuss von Phosgengas anzuwenden, dessen Toluollösung merkwürdigerweise in diesem Falle ausnahmsweise nicht zum Ziele führte. Man hätte erwarten sollen, dass Formyleugenol und -isoeugenol, welche eine allerdings an O gebundene Aldehydgruppe enthalten, mit Phenylhydrazin Hydrazone geben würden. Die Reaktion verläuft jedoch anders. Es entsteht nämlich das symmetrische Formylphenylhydrazin neben Eugenol resp. Isoeugenol.



Ebenso wenig, wie das β-Naphtol lieferten andere Phenole, z. B. die Karbolsäure, O-kresol und Guajacol unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens Formylverbindungen. Statt derselben entstehen, wenn man mit einem Ueberschuss von Phosgen arbeitet, leicht die Carbonate. Claisen,[1]) der bei der Acylierung der 1,3-Diketone mittelst Pyridins und Säurechlorids die Formylderivate naturgemäss, da ja kein Ameisensäurechlorid existiert, nicht erhalten konnte, gewann dieselben, indem er zunächst Triäthylorthoformiat auf die Diketone in Gegenwart von Essigsäureanhydrid einwirken liess und aus den so erhaltenen Aethoxymethylenderivaten die Aethylgruppe mit HCl abspaltete. So entstand aus Triäthylorthoformiat und Acetessigester Aethoxymethylenacetessigester und durch Einwirkung von Salzsäure auf diesen Körper der Formylacetessigester nach folgender Gleichung:





Die Versuche statt der Acyl auch die Alkylgruppen in das β-Naphtol vermittelst Pyridins und Jodmethyls oder durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Pyridinjodmethylat einzuführen, misslangen vollständig. Stets wurde unverändertes β-Naphtol wieder gewonnen.

Es lag nach dem Vorhergehenden nahe, zu versuchen, durch Einwirkung von Phosgen auf eine Lösung von Phenolen und Salicyl-

---

1) Ann. 297, S. 4.

säure in Pyridin die Salole darzustellen, was jedoch ebenso wenig gelang als durch Einwirkung von Phosgen auf die Lösung der Salicylsäure allein in Pyridin neue Verbindungen darzustellen; in allen Fällen wurden nur unerquickliche Harze erhalten, mit welchen sich nichts anfangen liess.

Zieht man zum Schluss das Resüme aus den in dieser Arbeit gewonnenen Resultaten, so ergibt sich, dass die Pyridinmethode zur Acylierung von Alkoholen und Phenolen von allgemeiner Anwendbarkeit ist, da die meisten Körper in Pyridin löslich sind. Die Vorzüge vor dem Schotten-Baumann'schen Verfahren bestehen darin, dass man auch alki-empfindliche Substanzen mittelst Pyridins leicht acylieren und bei mehrwertigen Alkoholen und Phenolen häufig die niederen Ester in guter Ausbeute erhalten kann, wobei das ausserordentlich lästige und zeitraubende Schütteln vollständig fortfällt. Ganz besonders muss hervorgehoben werden, dass man in Pyridinlösung Phenole ohne Anwendung von Säurechloriden mit Leichtigkeit acylieren kann; man hat dazu nur nötig, die Phenole in einem Gemisch von Pyridin und der entsprechenden Menge Säure zu lösen und dann Phosgen oder die Toluollösung desselben hinzuzugeben. Da das Phosgen billig ist und man damit in Bomben sowie in Toluollösung leicht hantieren kann, so hat man also eine ausserordentlich bequeme und wohlfeile Methode zur Darstellung von Estern der Phenole gewonnen.

Experimenteller Teil.

Acylierung von Alkoholen.

Benzoylierung von Glycerin.

Während nach der Schotten-Baumann'schen Methode Baumann[1]) und Skraup[2]) bei der Benzoylierung von Glycerin zu verschiedenen Endprodukten, nämlich zum Dibenzoyl- und Tribenzoylglycerin gelangten, erhält man nach der Pyridinmethode ausschliesslich Tribenzoylglycerin.

2 g Glycerin wurden in 20 g Pyridin gelöst und dazu 9,2 g Benzoylchlorid (3 Mol.) gegeben. Es scheidet sich hierbei ein Niederschlag von salzsaurem Pyridin ab. Nach 6 Stunden wird das Reaktionsgemisch in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei das salzsaure Pyridin in Lösung geht und ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ausfällt. Dasselbe wird in Sprit gelöst, woraus es in Nädelchen krystallisiert, die bei 76° schmelzen.

0,1378 g Substanz gaben 0,3589 g CO_2 und 0,0624 H_2O.

Berechnet für $C_3H_5(OCOC_6H_5)_3$:	Gefunden:
C 71,28 %	71,04 %
H 4,94	5

1) Ber. 19, 3218.
2) Monatsh. 10, 389.

Benzoylierung von Erythrit.

Die Benzoylierung des Erythrits nach der Schotten-Baumann'schen Methode führte glatt zu dem Tetrabenzoylerythrit.[1]) Bei der Benzoylierung mittelst Pyridins erhält man ausser diesem Tetrabenzoylderivat noch den Di- und den Tribenzoylester.

In eine Lösung von 2 g Erythrit in 30 g Pyridin gibt man 9,3 g (4 Mol.) Benzoylchlorid und lässt das Reaktionsgemisch ca. 12 Stunden in der Kälte stehen. Beim Eintragen desselben in verdünnte Schwefelsäure fällt ein Oel aus, welches jedoch bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Körper wird nach dem Abfiltrieren fein gepulvert und sechsmal mit Aether extrahiert, wobei die ersten zwei und die letzten vier Auszüge gesondert aufgefangen werden. Der in Aether unlösliche Rückstand ist Tetrabenzoylerythrit, welches in Eisessig gelöst wird, woraus es in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 190° krystallisiert. Die beiden ersten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten einen Körper, der sich in heissem Sprit löst und sich beim Erkalten daraus in kleinen Nädelchen ausscheidet, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 108—110° schmelzen und Tribenzoylerythrit sind.

0,1505 g Substanz gaben 0,3777 g CO_2 und 0,0729 g H_2O.
0,1566 g „ „ 0,3960 g „ und 0,0762 g „

Berechnet für $C_4H_6(OH)(OCOC_6H_5)_3$:		Gefunden: I.	II.
C	69,12 %	68,40 %	69,0 %
H	5,06	5,38	5,4

Die Verbindung ist löslich in Eisessig, Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol, schwer löslich in Toluol und so gut wie unlöslich in Ligroin.

Der Rückstand der vier letzten ätherischen Auszüge schmilzt anfangs zwischen 130—150°. Nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol erhält man kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 154—157°. Die Analyse gab Zahlen, die auf einen Dibenzoylester des Erythrits hinweisen.

0,1322 g Substanz gaben 0,3182 g CO_2 und 0,0653 H_2O.

---

1) Monatsh. 10, 389.

Berechnet für $C_4H_6(OH_2)(OCOC_6H_5)_2$:	Gefunden:
C 65,45 %	65,65 %
H 5,45	5,48

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Essigester und Aceton.

Benzoylierung von Mannit.

Die Benzoylierung des Mannits wurde in der Wärme ausgeführt, da Mannit in kaltem Pyridin sehr schwer löslich ist. 2 g Mannit werden in 120 g Pyridin gelöst und dazu 9,3 Benzoylchlorid (6 Mol.) gegeben. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich in guter Ausbeute ein krystallinischer Körper aus, welcher abfiltriert und mit Wasser und Soda gewaschen wird. Derselbe wird dann in Sprit gelöst, woraus er in sternförmig gruppierten, verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 178° krystallisiert.

0,1479 g Substanz gaben 0,3343 g CO_2 und 0,0771 g H_2O
0,1530 g „ „ 0,3458 g „ und 0,0834 „

Berechnet für $C_6H_8(OH)_4(OCOC_6H_5)_2$:	Gefunden: I.	II.
C 61,53 %	61,70 %	61,63 %
H 5,64	5,74	6,01

Die neue Verbindung ist also Dibenzoylmannit. Sie ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Eisessig und Aceton. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode hat Skraup[1]) den Pentabenzoyl- und den Hexabenzoylester des Mannits dargestellt. Letzterer schmilzt bei 149°, nach Rodatz[2]) bei 124—125°. Meunier[3]) hat endlich einen Dibenzoylester des Mannits erhalten, indem er eine alkoholische mit HCl gesättigte Mannitlösung mit Benzoylchlorid versetzte. Der Schmelzpunkt dieses Dibenzoats liegt bei 132° und ist somit von dem meinigen verschieden.

Acylierung von Phenolen.

Acetylierung von β-Naphtol.

5 g β-Naphtol wurden in 30 g Pyridin gelöst und dazu unter Eiskühlung tropfenweise 2,7 g Acetylchlorid gegeben. Beim Eintragen

1) Monatshefte 10, 389.
2) J. pr. Ch. 36, 353.
3) Ber. 21, 787 Ref. compt. rend. 326.

des Reaktionsgemisches in verdünnte Schwefelsäure fällt ein Niederschlag aus. Derselbe wird mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, um alles β-Naphtol zu entfernen, und dann getrocknet. Die Ausbeute an Acetyl-β-Naphtol betrug etwas über 6 g. Der Körper wird zur Reinigung entweder aus verdünntem Eisessig oder aus wenig Sprit umkrystallisiert. Er bildet, in Uebereinstimmung mit Gräbes[1]) Angaben, kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 70° (Schäffer gibt ihn bei 60° an), welche einen anisartigen Geruch haben. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform und stimmt im übrigen in jeder Weise mit dem von Gräbe, Schäffer und Miller dargestellten β-Naphtol überein.

Benzoylierung von β-Naphtol.

5 g β-Naphtol werden in 30 g Pyridin gelöst und dazu langsam unter Kühlung 5 g Benzoylchlorid gegeben. Die Reaktionsmasse wird dann genau so, wie beim β-Naphtolacetat angegeben, verarbeitet. Die Ausbeute an Benzoat ist gut. Das Benzoyl-β-Naphtol ist schwer löslich in Aether und in Sprit. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert es in glänzenden Nädelchen, die bei 108° schmelzen. Durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeitsverhältnisse ist es mit dem durch Erwärmen von β-Naphtol mit Benzoylchlorid dargestellten und in der Medizin als Heilmittel Verwendung findenden Benzonaphtol[2]) indentifiziert worden.

Benzoylierung von Resorcin.

5 g Resorcin werden in 30 g Pyridin gelöst und dazu in der Kälte langsam 6,4 g Benzoylchlorid (1 Mol.) gegeben. Nach 4—5stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt. Derselbe wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Trennung des Mono- und Dibenzoylresorcins mit Natronlauge so lange behandelt, bis die alkalische Flüssigkeit nicht mehr gefärbt wird. Die gelben alkalischen Flüssigkeiten lässt man sofort in kalte verdünnte Schwefelsäure einfliessen, wobei nur ca. 1 g Monobenzoylresorcin als schwach gelbliches, bald erstarrendes Oel ausfällt, dessen Menge bei diesem Verfahren nicht erhöht werden konnte, da sich als Hauptprodukt dabei stets, wie man auch die Bedingungen variieren mag, Dibenzoylresorcin

1) cfr. S. 15.

2) Löbisch, Arzneimittel S. 309.

bildet. Es wurde daher versucht, auf anderem Wege grössere Mengen von Monobenzoylresorcin zu gewinnen, was am besten nach dem bereits oben[1]) angegebenen Verfahren, dessen sich N. Witt und Fr. Mayer bei der Darstellung von Monobenzoylbrenzcatechin bedienten, gelang. Auf diese Weise wurden aus 10 g Resorcin 5 g reines Monobenzoylresorcin erhalten. Der Ester bildet, aus verdünntem Sprit umkrystallisiert, kleine rhomboederähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 135—136°. Er ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, löslich namentlich in der Wärme in Benzol und Toluol, schwer löslich in Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser. Während er in kalter verdünnter Natronlauge ohne Zersetzung löslich ist, wird er von heisser Natronlauge sofort verseift. Das Monobenzoat ist, wie schon erwähnt, von Malin[2]) zuerst durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Resorcin und Benzoylchlorid neben dem Dibenzoat in kleinen Mengen erhalten und analysiert worden. Der Schmelzpunkt des Esters ist jedoch von ihm nicht angegeben worden. Der Schmelzpunkt von Dibenzoylresorcin, welches hauptsächlich nach der Pyridinmethode entsteht und nach dem Verdunsten der mit Natronlauge ausgeschüttelten ätherischen Flüssigkeit hinterbleibt, wurde in Uebereinstimmung mit Döbner[3]) und Skraup[4]) bei 117° gefunden. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass weder das Dibenzoat noch das Monobenzoat in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Farbenreaktion zeigen.

Benzoylierung von Brenzcatechin.

Beide Benzoate sind bereits dargestellt worden und zwar der Monobenzoylester von Witt[5]) und Mayer durch Zufliessenlassen von Sodalösung zu einem Gemisch wässeriger Brenzcatechinlösung und Benzoylchlorid (1 Mol.), der Dibenzoylester von Nachbaur[6]) und Döbner[7]) durch direkte Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid auf Brenzcatechin in der Wärme. Die Pyridinmethode lieferte beim Arbeiten mit äquimolekularen Mengen Brenzcatechin und Benzoylchlorid sowohl Mono- als Dibenzoat. 5 g Brenzcatechin werden in

---

1) S. 15 oben Ber. 26, 1076.
2) Ann. 138, 76.
3) Ann. 210, 246.
4) Monatshefte 10, 389.
5) Ber. 26, 1076.
6) Ann. 107, 244.
7) Ann. 210, 246.

30 g Pyridin gelöst und dazu unter Kühlung langsam 6,4 g Benzoylchlorid gegeben. Nach 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch in verdünnte Säure eingetragen, wobei sich ein bald erstarrendes Oel ausscheidet. Dasselbe wird in Aether gelöst und zur Trennung der beiden vorliegenden Ester genau, wie beim Resorcin angegeben, verfahren. Das Monobenzoylbrenzcatechin, welches, nebenbei bemerkt, die wässerige alkalische Flüssigkeit grün färbt, wurde in der Ausbeute von 3—4 g erhalten.

Der Körper wird zur Reinigung aus verdünntem Sprit umkrystallisiert und dabei in kleinen Nädelchen erhalten, welche bei 132° schmelzen (nach Witt bei 130—131°). Der Ester ist in kochendem Wasser etwas löslich, leicht löslich in Aceton, schwerer löslich in Toluol und Ligroin. Aus den letzten beiden Lösungsmitteln krystallisiert er gut aus. Das Dibenzoat, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt und aus Sprit in würfelförmigen Krystallen erhalten wird, schmilzt bei 88°. Döbner fand 84°.

Benzoylierung von Pyrogallol.

Monobenzoylpyrogallol.

10 g Pyroyallol werden in ca. 90 g Pyridin gelöst und dazu allmählich unter beständigem Schütteln bei guter Eiskühlung 11,11 g Benzoylchlorid (1 Mol.) gegeben. Es scheidet sich hierbei ein Niederschlag von salzsaurem Pyridin ab. Nach ca. 12 Stunden wird das Reaktionsgemisch in kalte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei das salzsaure Pyridin in Lösung geht und ein gelblich bräunliches Oel ausfällt. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung im Scheidetrichter, nachdem sie durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure möglichst von Pyridin befreit worden ist, mit verdünnter Sodalösung behandelt, wodurch etwa vorhandene Benzoesäure entfernt wird. Endlich schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge aus, welches unter starker Verfärbung alles vorhandene Monobenzoylpyrogallol aufnimmt. Die braunrot bis schwarz gefärbten alkalischen Flüssigkeiten lässt man sofort in kalte, verdünnte Schwefelsäure einfliessen, wobei Monobenzoylpyrogallol als ein gelblich bräunliches, bald erstarrendes Oel ausfällt. Nach ca. 12stündigem Stehen kann der Körper abfiltriert und getrocknet werden. Die Ausbeute betrug 7—8 g. Zur

Reinigung krystallisiert man das Monobenzoylpyrogallol entweder aus viel siedendem Chloroform oder aus Eisessig um. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man es in langen Prismen, welche scharf bei 140° schmelzen.

0,1361 g Substanz gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0559 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_3(OH)_2OCOC_6H_5$:		Gefunden:
C	67,82 %	67,67 %
H	4,34	4,55

Das Monobenzoylpyrogallol ist leicht löslich in Aceton, Sprit, Aether, etwas schwerer in Eisessig, schwer löslich in siedendem Chloroform, Toluol, Ligroin, Benzol, unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

Tribenzoylpyrogallol.

Die nach dem Ausschütteln mit Natronlauge zurückbleibende ätherische Flüssigkeit lässt man, nachdem man sie mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen hat, verdunsten. Es hinterbleibt ein Rückstand von Tribenzoylpyrogallol, welcher nach dem Trocknen 2 g wog. Zur Analyse wurde derselbe aus heissem Sprit umkrystallisiert, wobei kleine Prismen vom Schmelzpunkt 89° erhalten wurden.

0,1746 g Substanz gaben 0,4735 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_3(OCOC_6H_5)_3$:		Gefunden:
C	73,97 %	73,96 %
H	4,10	4,2

Das Tribenzoylpyrogallol ist von Skraup[1]) bereits nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt und beschrieben worden. Da derselbe bei diesem Verfahren auch einen niederen Ester des Pyrogallols erhalten haben will, wurde ebenfalls versucht, die Monobenzoylverbindung nach der Schotten-Baumann'schen Methode darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Stets hatte sich neben

---

1) Monatsh. 10, 389.

unverändertem Pyrogallol Tribenzoylpyrogallol gebildet, auch wenn man nur so viel Benzoylchlorid auf Pyrogallol hatte einwirken lassen, als einem Molekül Pyrogallol entsprach.

Man erhält jedoch **Monobenzoylpyrogallol** auch, wenn man äquimolekulare Mengen Pyrogallol und Benzoylchlorid direkt erwärmt. 5 g Pyrogallol werden mit 5,6 g Benzoylchlorid verrührt. Dabei beginnt sofort unter Entwicklung von salzsauren Dämpfen eine Reaktion, welche man durch 2—3stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führt. Das schwach rötlich gefärbte, harzige Reaktionsprodukt wird dann mehrere Male mit warmer verdünnter Sodalösung behandelt und dann schliesslich in Chloroform aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben scheidet sich die Monobenzoylverbindung in kleinen prismenförmigen Gebilden aus, welche von anhaftenden, schmierigen Verunreinigungen mechanisch getrennt und entweder aus Eisessig oder nochmals aus Chloroform umkrystallisiert werden. Das so in einer Ausbeute von nur höchstens 1 g erhaltene Monobenzoylpyrogallol zeigt den richtigen Schmelzpunkt 140° und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Grünfärbung.

Erhitzt man endlich gleiche Moleküle Pyrogallol und Benzoesäureanhydrid,[1]) so resultiert ebenfalls **Monobenzoylpyrogallol** und zwar in verhältnismässig guter Ausbeute. 5 g Pyrogallol werden in einem Kolben mit 9 g Benzoesäureanhydrid innig vermengt, und dieses Gemisch ca. 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird dann in Aether aufgenommen und mit Soda und verdünnter Natronlauge behandelt. Man erhält so 3—4 g Monobenzoylpyrogallol.

Monobenzoylpyrogallol erzeugt auf den Schleimhäuten nach einiger Zeit vollständige und anhaltende Anästhesie. Es reizt besonders am Auge und wird vom Magen vertragen. Es verhindert Fäulnis und Bakterienwachstum. Direkt zu Blut hinzugesetzt, löst es langsam die roten Blutkörperchen und verwandelt einen Teil des Hämoglobins in Methämoglobin. Resorptiv, vom Magen sowohl, wie von offener Wunde aus, ist es wenig giftig. Es färbt alkalisch reagierende Gewebe jedoch braun und ist daher für eine praktische Verwertung in der Medizin ganz unbrauchbar. 4 g einem Kaninchen auf einmal eingegeben, waren ohne irgend welchen Einfluss auf Blut und Nieren.

---

1) Benzoesäureanhydrid wurde nach Deninger, J. pr. Ch. 1894, 50, 479, aus Benzoylchlorid, Soda und wenig Pyridin dargestellt.

Dibenzoylpyrogallol.

Dasselbe konnte vermittelst der Pyridinmethode nicht dargestellt werden. Man erhält es jedoch, wenn man die entsprechenden Mengen Benzoylchlorid und Pyrogallol aufeinander in der Wärme einwirken lässt. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Pyrogallol mit 22,25 g Benzoylchlorid möglichst innig mit einander verrührt und das dabei schon unter HCl-Entwicklung in Reaktion tretende Gemenge 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis fast keine HCl mehr entwich. Das Reaktionprodukt, welches jetzt eine gelblichbräunliche Masse darstellt, wird in Aether aufgenommen und die ätherische Flüssigkeit genau wie es bei der Darstellung I von Monobenzoylpyrogallol auseinandergesetzt wurde, verarbeitet, indem man sie mit Soda und dann mit Natronlauge so lange schüttelt, bis die alkalischen Wässer nicht mehr gefärbt werden. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ca. 3 g Tribenzoylpyrogallol. Bei dem Eintragen der gefärbten alkalischen Flüssigkeit in verdünnte kalte Schwefelsäure, fällt ein gelblichbräunliches Oel aus, welches erst nach mehrtägigem Stehen unter Wasser vollkommen fest wird und abfiltriert werden kann. Wartet man diesen Zeitpunkt nicht ab, sondern versucht, das noch nicht vollständig erstarrte Rohprodukt umzukrystallisieren, so verschmiert dasselbe fast vollständig. Am besten verfährt man so, dass man den Körper mit dem Pistill unter Wasser häufig verreibt und die Waschwässer täglich mehrere Male erneuert. Nach 8 Tagen kann man dann das Rohprodukt, dessen Menge 15 g beträgt, aus Eisessig oder Toluol anstandslos umkrystallisieren. Aus letzterem Lösungsmittel wird die Verbindung am reinsten erhalten. Sie bildet mikroskopisch kleine Nädelchen, welche bei 108° schmelzen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt 4 mal aus Eisessig und 2 mal aus Toluol umkrystallisiert.

0,2005 g Substanz gaben 0,5239 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
0,1779 g „ „ 0,4654 g „ „ 0,0676 g „

Berechnet für $C_6H_3(OH)(OCOC_6H_5)_2$:		Gefunden I. aus Eisessig:	II. aus Toluol:
C	71,85 %	71,27 %	71,37 %
H	4,19	4,13	4,21

Das Dibenzoylpyrogallol ist leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Sprit, Essigester, sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird von

Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Dibenzoylpyrogallol anästhesiert nicht und reizt wenig.

Acetylierung von Pyrogallol.

Triacetylpyrogallol.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Pyrogallol (1 Mol.) und Acetylchlorid (3 Mol.) hat Nachbaur[1]) Triacetylpyrogallol dargestellt, dessen Schmelzpunkt bisher nicht in der Literatur verzeichnet war, und der, wie ich beobachtet habe, bei 160° liegt. Denselben Körper erhält man nach der Pyridinmethode und nicht etwa die niederen Ester des Pyrogallols. Werden z. B. 5 g Pyrogallol in 40 g Pyridin gelöst und dazu unter Eiskühlung allmählich 3,12 g Acetylchlorid (1 Mol.) gegeben, so scheidet sich beim Eintragen des Reaktionsgemisches in verdünnte Schwefelsäure nur eine kleine Menge eines Niederschlages ab, der durch seinen Schmelzpunkt als Triacetylpyrogallol identifiziert wurde. Die von demselben abfiltrierte saure Flüssigkeit wurde, um etwa in Lösung gegangenes Monoacetylpyrogallol zu gewinnen, mit viel Aether im Scheidetrichter mehrere Male ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten nur wenig Rückstand, der den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaktion des Pyrogallols zeigte. Es wurde daher auch hier versucht, durch direktes Erwärmen von Pyrogallol mit den 1 resp. 2 Mol. entsprechenden Mengen Acetylchlorid die niederen Ester darzustellen.

Monoacetylpyrogallol.

10 g Pyrogallol werden in einem Kolben innig mit 6,23 g (1 Mol.) Acetylchlorid gemengt und unter Rückfluss ca. 4 Stunden auf dem Wasserbade, anfangs gelinde, zuletzt bei 100° erhitzt. Die Reaktion geht anfangs ziemlich stürmisch vor sich. Nachdem die Salzsäureentwicklung beinahe beendet ist, wird das Reaktionsprodukt, welches eine harzige, rotbraun gefärbte Masse darstellt, in heissem Wasser, worin sie sich vollständig löst, aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich lange rotbraun gefärbte Nadeln ab, die zur Reinigung nochmals aus heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert

1) Ann. 107, 244.

werden. Das so in einer Menge von ca. $4^1/_2$ g erhaltene reine Monoacetylpyrogallol bildet gelblich gefärbte, schwach glänzende Nädelchen, welche scharf bei 171° schmelzen.

0,1638 g Substanz gaben 0,3437 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.
0,1187 g „ „ 0,2478 g „ und 0,0553 g „

Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCOCH_3)$:	Gefunden: I.	II.
C 57,14 %	57,13 %	57,01 %
H 4,76	5,1	5,17

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Ligroin, Toluol und Benzol. Das Monoacetylpyrogallol anästhesiert nicht.

Versuch zur Darstellung des Diacetylpyrogallols. 10 g Pyrogallol wurden mit 12,46 Acetylchlorid (2 Mol.) 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ebenfalls ca. 4 g eines in Wasser löslichen und daraus in gelben Nadeln krystallisierenden Körpers erhalten wurde, der jedoch auch nach wiederholtem Umkrystallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte. Derselbe lag zwischen 150—165°.

0,1762 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet sowohl für Mono- als Diacetat:	Gefunden:
C 57,14 %	57,08 %
H 4,76	4,88

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der vorigen Verbindung. Beide Körper geben ausserdem mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schmutzigbraune Färbung.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf eine Lösung von Pyrogallol in Pyridin.

Pyrogalloltrikohlensäureester.

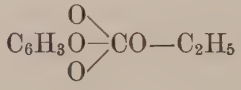
5 g Pyrogallol werden in 30 g Pyridin gelöst und dazu langsam unter Eiskühlung 12,92 Chlorkohlensäureester (3 Mol.) gegeben. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in verdünnte Schwefelsäure fällt ein bald zu einem krystallinischen Körper erstarrendes Oel aus, welches in Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung hinterlässt nach vorhergehender Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure

und verdünnter Natronlauge beim Verdunsten einen festen Rückstand, welcher nach dem Trocknen ca. 6 g wog. Derselbe wird in heissem Sprit gelöst, woraus er beim Erkalten in schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 58—60° krystallisiert.

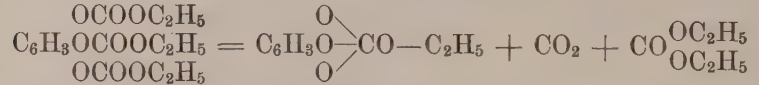
0,2339 g Substanz gaben 0,4526 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)_3$:		Gefunden:
C	52,63 %	52,70 %
H	5,26	5,55

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, etwas schwerer in Aether, Eisessig, Toluol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Mittelst der Schotten-Baumann'schen Methode gelang es nicht, diesen Ester darzustellen, es entstanden dabei vielmehr stark gefärbte Zersetzungsprodukte. Bender[1]) der sich bemühte den Trikohlensäurepyrogallolester durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf ein Gemisch von Pyrogallol und gepulvertem Aetzkali zu erhalten, gewann statt dessen einen Körper von folgender Konstitution:



Destilliert man den normalen Trikohlensäureäthylester des Pyrogallols, so zerfällt derselbe in CO_2, $CO(OC_2H_5)_2$ und den von Bender beschriebenen Körper, der bei 250—280° übergeht.



Pyrogalloldikohlensäureester.

Gibt man zu einer Lösung von 5 g Pyrogallol in 30 g Pyridin unter den üblichen Vorsichtsmassregeln 4,31 oder 8,62 g (1 oder 2 Mol.) Chlorkohlensäureester langsam hinzu und trägt die Masse in verdünnte Schwefelsäure ein, so fällt ein Oel aus. Erschöpft man die saure Flüssigkeit nun mit Aether, so nimmt derselbe ein Gemenge von viel Trikohlensäureester und wenig Dikohlensäureester auf.

1) Ber. 13, 698.

Schüttelt man die ätherische Lösung dann so lange mit Natronlauge, bis sich die alkalische Flüssigkeit nicht mehr färbt und trägt letztere sofort in kalte verdünnte Schwefelsäure ein, so wird der Dikohlensäureester wohl in Freiheit gesetzt, aber nicht ausgefällt, da er in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Zur Isolierung desselben kann man entweder die saure Lösung mit Aether ausschütteln und eindunsten, oder die saure Lösung auf dem Wasserbade direkt bis fast zur Trockne eindampfen. Im ersteren Falle hinterbleibt ein Oel, welches allmählich krystallinisch wird, im andern Falle krystallisiert nach mehrtägigem Stehen die neue Verbindung in Tafeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 83 g schmelzen. Die Ausbeute ist nur gering, da 10 g Pyrogallol im günstigsten Falle nur 1 g reinen Pyrogalloldikohlensäureester liefern.

0,1742 g Substanz gaben 0,3414 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.
0,1365 g „ „ 0,2668 g „ „ 0,0650 g „

Berechnet für $C_6H_3(OH)(OCOOC_2H_5)_2$:		Gefunden: I.	II.
C	53,33 %	53,45 %	53,31 %
H	5,18	5,28	5,29

Die Verbindung ist löslich in Sprit, Chloroform, Essigester, Aceton, etwas schwerer in Toluol, aus welchem Lösungsmittel sie in schön ausgebildeten, zu Bündeln vereinigten Stäbchen krystallisiert, schwer löslich in heissem Ligroin und Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Beide Ester wirken weder anästhesierend, noch antiseptisch. Es wurden auch hier Versuche angestellt, die niederen Ester durch direktes Erhitzen der Komponenten darzustellen. Dieselben sind jedoch ergebnislos verlaufen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Pyrogallol mit 4,3 und 8,6 g Chlorkohlensäureester, sowohl unter Rückfluss auf dem siedenden Wasserbade als auch im Einschmelzrohr ca. 6 Stunden auf 100° und auf 140° erhitzt. In den beiden ersten Fällen trat überhaupt keine Reaktion ein, und im letzten Falle verschmierte die Masse vollständig.

Benzoylierung der Gallussäure.

Tribenzoylgallussäure.

10 g Gallussäure werden in 50 g Pyridin gelöst, und dazu in der Kälte 7,4 g Benzoylchlorid (1 Mol.) gegeben. Nach dem Eintragen

des Reaktionsgemisches in verdünnte Schwefelsäure scheidet sich ein gelbliches Oel ab, welches nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Körper erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Sprit erhält man glänzende Nädelchen der Tribenzoylgallussäure, welche bei 191—192° schmelzen.

0,1414 g Substanz gaben 0,3616 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_2(OCOC_6H_5)_3COOH$:	Gefunden:
C 69,70 %	69,73 %
H 3,73	3,74

Die Ausbeute an Tribenzoat betrug ca. 4 g. Der Körper ist löslich in Soda und Natronlauge, leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Aether, Benzol, Toluol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Niedere Ester der Gallussäure konnten weder vermittelst der Pyridinmethode, noch durch direkte Einwirkung der entsprechenden Mengen Benzoylchlorid auf Gallussäure in der Wärme dargestellt werden.

Benzoylierung des Gallussäuremethylesters.

Tribenzoylgallussäuremethylester.

Zu einer Lösung von 10 g Gallussäureester in 60 g Pyridin werden langsam unter Kühlung 7,1 g Benzoylchlorid (1 Mol.) gegeben. Nachdem die Reaktionsmasse 3—4 Stunden in der Kälte gestanden hat, wird sie in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei ein fein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Die Ausbeute betrug ca. 4 g. Zur Reinigung wird der Körper mehrmals aus Sprit umkrystallisiert. Er bildet warzenförmige Aggregate vom Schmelzpunkt 139° und stellt ein Tribenzoat vor.

0,1804 g Substanz gaben 0,4651 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_2(OCOC_6H_5)_3COOCH_3$:	Gefunden:
C 70,16 %	70,01 %
H 4,1	4,2

Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, Essigester, etwas schwerer löslich in Benzol und Toluol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin, Wasser, Natronlauge. Die

alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Während es nach der Pyridinmethode nicht gelang, die niederen Benzoylderivate des Gallussäureesters darzustellen, erhält man durch direktes Erwärmen von Gallussäureester mit 1 oder 2 Mol. Benzoylchlorid noch 2 vom Tribenzoat verschiedene niedere Ester, allerdings nicht in ganz reinem Zustande.

Monobenzoyl- und Dibenzoylgallussäuremethylester.

5 g Gallussäureester werden mit 3,8 g (1 Mol.) oder 7,6 g (2 Mol.) Benzoylchlorid 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. In beiden Fällen resultiert ein Gemenge von Mono-, Di- und Tribenzoat des Gallussäureesters neben unverändertem Gallussäureester und Benzoesäure. Zur Trennung dieser Körper werden die Reaktionsprodukte nun zunächst mehrmals mit Wasser ausgekocht, wodurch die Benzoesäure und der unveränderte Ester der Gallussäure von den in Wasser unlöslichen Benzoaten geschieden werden. Das Estergemenge wird dann mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt, wodurch dasselbe fast vollständig mit Ausnahme eines kleinen, aus Tribenzoat bestehenden Rückstandes gelöst wird und die alkalische Flüssigkeit sofort in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Der dabei entstehende Niederschlag von Mono- und Dibenzoat wird mit Chloroform ausgekocht, wodurch alle vorhandene Monobenzoylverbindung in Lösung geht und von dem in Chloroform unlöslichen Dibenzoat abfiltriert werden kann. Beim Erkalten des Chloroforms scheiden sich kleine prismenartige Gebilde aus, welche nach 2maligem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 173° schmelzen.

0,1476 g Substanz gaben 0,3297 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.
0,1647 g „ „ 0,3700 g „ „ 0,0632 g „

Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(OCOC_6H_5)CO_2CH_3$:		Gefunden: I.	II.
C	62,50 %	60,92 %	61,32 %
H	4,1	4,60	4,25

Der Körper ist löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester, unlöslich in Ligroin, Toluol, Benzol.

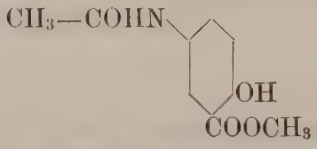
Die nach dem Auskochen mit Chloroform zurückbleibende Masse, welche wahrscheinlich den Dibenzoylgallussäureester vorstellt, wurde nicht analysiert, da sie aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte. Sie schmilzt bei ca. 90° unter Zersetzung und ist

löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigester, unlöslich in Benzol und Toluol. Beide Ester geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Tannin.

5 g Tannin werden in 30 g Pyridin gelöst und dazu unter Kühlung nach und nach 1,35 g Chlorkohlensäureester (1 Mol.) gegeben. Nach längerem Stehen wird die Reaktionsmasse in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei ein dunkel gefärbtes, allmählich erstarrendes Oel ausfällt. Da der Körper trotz aller Bemühungen nicht krystallinisch erhalten werden konnte, wurde er zur Reinigung in verdünnter Sodalösung gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Aber auch auf diese Weise konnte ein analysenreines Produkt nicht gewonnen werden. Der Körper hatte eine schmutzig gelbe Farbe und schmolz bei 120° unter starker Bräunung. Von einer Analyse wurde Abstand genommen. Er ist löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol, Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung.

Acetylierung des p-Aminosalicylsäuremethylesters.



Zu einer Lösung von 2 g Aminosalicylsäuremethylester in Pyridin werden unter Kühlung langsam 0,94 g (1 Mol.) Acetylchlorid gegeben, und das Reaktionsgemisch nach 12 Stunden in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Dabei scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher abfiltriert, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Sprit gereinigt wird. Auf diese Weise erhält man Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Die Ausbeute betrug 1 g. Die Resultate der Analyse und die Eigenschaft des Körpers, sich leicht in verdünnter Natronlauge zu lösen, beweisen, dass die Acetylierung in der NH_2 Gruppe stattgefunden hat, und dass die vorliegende Verbindung mithin der p-Acetylaminosalicylsäuremethylester ist.

0,1503 Substanz gaben 9,6 ccm N bei 14° und 710 mm.

Berechnet für $C_6H_3NH(COCH_3)OHCO_2CH_3$:	Gefunden:
N 6,70 %	6,92 %

Derselbe Körper entsteht auch, wenn man das salzsaure Salz von Aminosalicylsäuremethylester, welches sich bei 150° bräunt und bei 220° schmilzt, der Acetylierung unterwirft. 1 g des Salzes wurde in einem Gemisch von 20 g Eisessig und 2 g Pyridin gelöst und dazu 0,4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung gegeben. Nach 3 Stunden, während welcher die Masse gut gekühlt blieb, wurde die Flüssigkeit mit Pottasche schwach alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich der Acetylaminosalicylsäureester ab, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 147° lag. Der Körper ist leicht löslich in heissem Benzol, Essigester, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

Acetylierung von β-Naphtol, Eugenol und Isoeugenol in einem Gemisch von Eisessig und Pyridin mittelst Benzoylchlorids.

2 g β-Naphtol werden in 20 g Eisessig gelöst, dazu gibt man 5 g Pyridin und hernach unter Eiskühlung 2,9 g Benzoylchlorid. Nach fünfstündigem Verweilen in einer Kältemischung wird die Masse in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser aus Eisessig in Form von kleinen Nädelchen krystallisiert, die einen anisartigen Geruch haben und bei 70° schmelzen. Die Verbindung, deren Menge über 2 g betrug, ist demnach Acetyl-β-Naphtol. Die alkalische Flüssigkeit enthielt neben unverändertem β-Naphtol Benzoesäure. Dieselbe Ausbeute an Acetyl-β-Naphtol wurde auch erzielt, als man nur 1 g Pyridin zu einer Lösung von 2 g β-Naphtol in 20 g Eisessig hinzufügte und gleich nach dem Eintragen der berechneten Menge Benzoylchlorid in die kaltgehaltene Flüssigkeit das Reaktionsgemisch weiter verarbeitete.

Ebenso wie β-Naphtol verhalten sich Eugenol und Isoeugenol. 4 g Isoeugenol werden in einem Gemisch von 5 g Pyridin und 4 g Eisessig gelöst und unter guter Eiskühlung $3^1/_2$ g Benzoylchlorid hinzugegeben. Nach dem Eintragen in Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches nach 12 Stunden völlig erstarrt. Dasselbe wurde mehrmals mit verdünnter Natronlauge und H_2O gewaschen und dann getrocknet. Die Ausbeute an Acetylisoeugenol vom Schmelzpunkt 79—80° betrug 5,3 g. Analog kann man auch mittelst Phtalylchlorids Acetylisoeugenol herstellen. 2 g Isoeugenol werden in 2 g Eisessig und 2,15 g Pyridin gelöst, und dann unter Kühlung 1,7 g Phtalylchlorid hinzugefügt. Aus dem Reaktionsgemisch fällt beim Eintragen in Wasser ein bald er-

starrendes Oel aus, welches mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser behandelt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Aus demselben scheiden sich geringe Mengen feiner Nädelchen ab, welche bei ca. 115° schmelzen und wohl Phtalylisoeugenol sind, während die Hauptreaktionsmasse den Schmelzpunkt 80° zeigt und somit aus Acetylisoeugenol besteht.

Da es gelingt mit Benzoylchlorid aus einer Pyridin enthaltenden Eisessiglösung des β-Naphtols Acetylnaphtol darzustellen, so wurde versucht, den gleichen Reaktionsverlauf auch mit den Alkoholsäuren zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurden je 2 g β-Naphtol in ca. 20 g Pyridin gelöst, dazu 5—10 g Mandelsäure, Aepfelsäure, Milchsäure und Milchsäuremethylester gegeben und 3 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Das Resultat aller dieser Versuche war ein vollständig negatives. Es wurde in allen Fällen nur eine geringe Mengo Benzoyl-β-Naphtol vom Schmelzpunkt 108° erhalten.

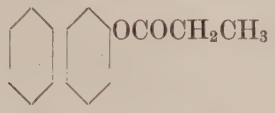
Acetylierung von β-Naphtol mittelst Essigsäure und Phosgens.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dass sich bei Einwirkung von Phosgen auf eine in Pyridin gelöste organische Säure schon in der Kälte offenbar das Chlorid der Säure bildet und dass dieses, resp. das Additionsprodukt mit Pyridin bei Gegenwart irgend eines Phenols sofort mit demselben unter Bildung des betreffenden acylierten Phenols in Reaktion tritt.

5 g β-Naphtol werden in 20 g Eisessig gelöst, dazu 5 g Pyridin gegeben und in diese Lösung unter Eiskühlung 1,7 g Phosgen eingeleitet. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser, was nach ca. 6 Stunden erfolgt, scheiden sich dann 4 g Acetyl-β-Naphtol ab. — Der Versuch wurde auch mit einem Ueberschuss von Phosgen wiederholt und das Reaktionsgemisch erst nach 24stündigem Stehen in der Kälte weiter verarbeitet, wobei die gleiche Ausbeute von Acetat erzielt wurde. Bei einem dritten Versuche wurde das Reaktionsgemisch sofort nach dem Einleiten des Phosgens in Wasser gegossen. Aus 2 g β-Naphtol erhielt man dabei 1,7 g Acetyl-β-Naphtol. — Endlich wurde auch noch ein Versuch angesetzt, bei dem nur die theoretisch erforderliche Menge Säure zur Verwendung gelangte. 3 g β-Naphtol wurden in einem Gemisch von 10 g Pyridin und 1,26 g Eisessig gelöst und dann unter Kühlung 1,8 g Phosgen eingeleitet. Die Ausbeute an Acetat betrug 3,5 g. Auch die Additionsprodukte von Pyridin und Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid, welche

genau nach der Vorschrift von Dennstedt[1]) dargestellt wurden, kann man ebenfalls mit gutem Erfolg bei der Acetylierung und Benzoylierung von β-Naphtol verwenden. 2 g β-Naphtol werden mit 3 g Pyridinacetylchlorid resp. 5 g Pyridinbenzoylchlorid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute an acylierten Naphtolen war fast quantitativ. Ein Versuch, auf diesem Wege Acetyleugenol darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Propionyl-β-Naphtol.



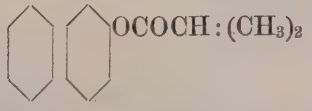
In eine Lösung von 5 g β-Naphtol in 5 g Pyridin und 10 g Propinosäure werden unter Kühlung 1,8 g Phosgen eingeleitet. Nach 6 Stunden trägt man das Reaktionsgemisch in verdünnte Schwefelsäure ein, wobei Propionyl-β-Naphtol ausfällt. Dasselbe wird in Aether aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt und schliesslich aus Sprit umkrystallisiert, aus dem es sich in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 51° abscheidet, die einen schwach anisartigen Geruch haben. Die Ausbeute beträgt 3 g.

0,1582 g Substanz gaben 0,4514 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7OCOCH_2CH_3$:		Gefunden:
C	78 %	77,8 %
H	6	6,2

Das Propionyl-β-Naphtol ist löslich in Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton, unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Isobutyryl-β-Naphtol.



5 g β-Naphtol werden in einem Gemisch von 5 g Pyridin und 10 g Isobuttersäure gelöst und in die Lösung 2 g Phosgen eingeleitet. Die weitere Behandlung ist genau so wie bei dem vorigen Körper.

---

1) Ber. 19, 75.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben $2^1/_2$ g Isobutyryl-β-Naphtol. Dasselbe löst sich in Sprit auf und krystallisiert daraus bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in mikroskopisch kleinen Nädelchen, welche bei 43° schmelzen. Es hat einen aromatischen Geruch, der namentlich beim Erwärmen hervortritt.

0,1592 g Substanz gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0953 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7OCOCH(CH_3)_2$:		Gefunden:
C	78,5 %	78,58 %
H	6,54	6,65

Der Ester ist löslich in Eisessig, Essigester, Benzol, Chloroform, Aceton.

Isovaleryl-β-Naphtol.

5 g β-Naphtol werden in 5 g Pyridin gelöst, dazu 15 g Isovaleriansäure gegeben und unter guter Kühlung in diese Lösung 2 g Phosgen eingeleitet. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in verdünnte Säure scheidet sich ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen und mit Natronlauge, um alles β-Naphtol zu entfernen, behandelt wird. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das zurückbleibende rohe Isovaleryl-β-Naphtol dessen Menge $3^1/_2$ g beträgt, im Vacuum destilliert. Bei 20 mm Druck geht dasselbe zwischen 180—184° als farbloses Oel über. Es hat einen eigentümlichen ranzigen Geruch und erstarrt in der Kälte zu schönen langen, sternförmig gruppierten Nadeln.

0,1331 g Substanz gaben 0,3800 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

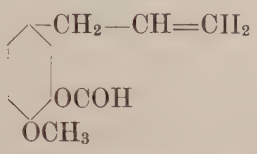
Berechnet für $C_{10}H_7OCOCH_2—CH(CH_3)_2$:		Gefunden:
C	78,94 %	78,90 %
H	7,01	7,0

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig.

Mit Hilfe der Pyridinmethode ist es auch gelungen die Ameisensäureester vom Eugenol und Isoeugenol darzustellen, wobei nur gasförmiges Phosgen — aber niemals eine Toluollösung desselben — zum Ziele führte. Das Verfahren ist um so bemerkenswerter, als Formyl-

derivate von den Phenolen, abgesehen von Formylphenol[1]) selbst, welches sich mit Leichtigkeit beim Erhitzen eines Gemisches Ameisensäure, Phenol und $POCl_3$ bildet, noch nicht erhalten worden sind. Der von Mylius[2]) bei der Digestion von Ameisensäure mit Hydrochinon im Einschlussrohr bei 200° erhaltene Körper ist bekanntlich ein Additionsprodukt von 4 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. Ameisensäure.

Formyleugenol.



Aus nachfolgender Tabelle ersieht man am besten den Verlauf der einzelnen Versuche, wobei noch erwähnt sei, dass stets die krystallisierbare Ameisensäure angewandt wurde. Nach dem Einleiten des Phosgengases, welches stets in der Kälte erfolgte, liess man das Reaktionsgemisch jedesmal ca. 12 Stunden unter Kühlung stehen, bevor man es auf bekannte Weise verarbeitete.

Phosgen		Eugenol	Pyridin	Ameisensäure	Ausbeute
20% Toluollösung	7,5 g	5 g	5 g	15 g	Spuren
	10	5	5	20	
Gasförmiges Phosgen	1,5	5	5	15	1 g
	2,5	3	15	5	1
	3	3	15	5	1
	5	3	30	6	$1^1/_2$—2

Formyleugenol ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom Geruch des Eugenols und in Natronlauge unlöslich. Zur Reinigung wurde es im Vacuum destilliert. Bei 20 mm Druck siedet es konstant bei 150°.

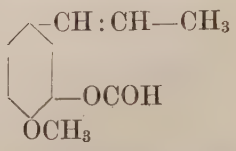
0,2324 g Substanz gaben 0,5864 g CO_2 und 0,1332 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(C_3H_5)OCOH$:		Gefunden:
C	68,75%	68,80%
H	6,25	6,36

1) Seifert, Pr. Ch. 31, 407.
2) Mylius, Ber. 19, 1003.

Formyleugenol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sprit, Eisessig und Chloroform. Bei längerem Stehen mit wässriger kalter Natronlauge wird es verseift. Ebenso wie in Eugenol konnte auch in Isoeugenol die Formylgruppe eingeführt werden.

Formylisoeugenol.

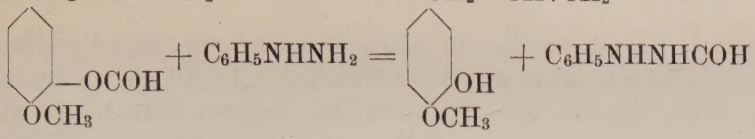


Am besten ist die Ausbeute auch hier, wenn man nur kleine Mengen von Isoeugenol verarbeitet. 3 g Isoeugenol werden in einem Gemisch von 20 g Pyridin und 6 g Ameisensäure gelöst und dann unter Kühlung 5 g Phosgen eingeleitet, wobei 1 g Formylisoeugenol erhalten wurde. 10 g Isoeugenol, welche in einem Gemisch von 100 g Pyridin und 30 g Ameisensäure gelöst waren, lieferten nach dem Einleiten von 15 g Phosgen nur 2 g Formylisoeugenol. Diese Verbindung ist ebenfalls ein farbloses Oel, welches im Vacuum bei 20 mm Druck zwischen 155—160° destilliert. Sie ist unlöslich in Natronlauge, riecht wie Eugenol und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie das Formyleugenol. Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, bilden weder Formyleugenol noch -Isoeugenol mit Phenylhydrazin Hydrazone.

1,40 g trocknes salzsaures Phenylhydrazin wurden mit der anderthalbfachen Menge essigsaurem Natrium in 20 g Wasser gelöst, und zu einer Lösung von 2 g Formyleugenol in Sprit gegeben. Es muss dabei das Formyleugenol in Lösung bleiben, wofür eventuell durch einen vermehrten Zusatz von Sprit gesorgt wird. Nach einiger Zeit setzen sich am Rande des Gefässes kleine Kryställchen ab, die durch Reiben mit dem Glasstab sich schnell vermehren. Nach ca. 12 Stunden filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit Aether, wodurch er vollkommen gereinigt wird und trocknet ihn auf Thon. Durch den Schmelzpunkt, der bei 145° liegt, ferner durch die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen wurde die Verbindung mit dem bereits von De Vries[1]), Feodor Yust[2]), Pellizzari[3]) und

1) Ber. 27, 1521.
2) Ber. 19, 1201.
3) Ber. 19, Ref. 824.

neuerdings von Bamberger[1]) dargestellten symmetrischen Formylphenylhydrazin identifiziert.



Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man statt Formyleugenol Formylisoeugenol auf Phenylhydrazin einwirken lässt.

Die Versuche, auf diese Weise die Formylgruppe auch in andere Phenole einzuführen, welche noch beim β-Naphtol, Phenol, O-Kresol und Guajacol unternommen wurden, scheiterten sämtlich. Man erhielt entweder beim Einleiten von wenig Phosgen unveränderte Phenole wieder, oder beim Einleiten von viel Phosgen die Carbonate.

β-Naphtolcarbonat.

$$CO(OC_{10}H_7)_2$$

Fügt man zu einer Lösung von 2 g β-Naphtol in 20 g Pyridin und 3 g Ameisensäure unter Abkühlung 0,7 g Phosgen, so resultiert unverändertes β-Naphtol, wenn man jedoch in diese Lösung ca. 3 g Phosgen einleitet, so entsteht β-Naphtolcarbonat. Da das β-Naphtol nur im Friedländer[2]) ohne nähere Beschreibung erwähnt ist, so wurde von der vorliegenden Verbindung eine Analyse gemacht. Zur Reinigung wurde sie aus Toluol umkrystallisiert und dabei in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 178° erhalten.

0,1540 g Substanz gaben 0,5433 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

Berechnet für $CO(OC_{10}H_7)_2$:		Gefunden:
C	80,25 %	80,25 %
H	4,45	4,54

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Eisessig, Essigester, sehr schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether.

---

1) Ber. 30, 1264.

2) Friedl., Fortschritte der Theerfarbenfabr. (1890—94). Pat. 4197.

O-Kresolcarbonat.

$$CO\begin{matrix}O(CH_3)C_6H_4\\O(CH_3)C_6H_4\end{matrix}$$

3 g O-Kresol wurden in einer Mischung von 40 g Pyridin und 3 g Ameisensäure gelöst und unter Kühlung 1,1 g Phosgen eingeleitet. Dabei bildet sich nur eine kleine Menge einer in Natronlauge unlöslichen Verbindung, welche O-Kresolcarbonat ist. Leitet man aber in diese Kresollösung 3 g Phosgen ein, so entsteht das O-Kresolcarbonat in guter Ausbeute. Dasselbe krystallisiert aus Sprit in seideglänzenden Nadeln, welche bei 60° schmelzen.

0,1558 Substanz gaben 0,4235 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

Berechnet für $CO\begin{matrix}O(CH_3)C_6H_4\\O(CH_3)C_6H_4\end{matrix}$:		Gefunden:
C	74,38 %	74,13 %
H	6,19	5,97

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin.

Ebenso erhält man durch Einleiten von viel Phosgen in eine Lösung von Phenol in Ameisensäure und Pyridin das Phenolcarbonat, welches aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisiert und durch seinen Schmelzpunkt, der bei 78° liegt, mit dem von Kempf schon beschriebenen Carbonat des Phenols identifiziert wurde. Eine Formylverbindung konnte auch in diesem Falle nicht dargestellt werden, trotzdem sich dieselbe durch Erhitzen von Ameisensäure, Phenol und $POCl_3$, wie Seifert[1]) gezeigt hat, verhältnismässig leicht bildet.

Ein letzter Versuch, eine Formylverbindung vom Guajacol zu gewinnen, hat ebenfalls nur zum Carbonat des Guajacols geführt. 5 g Guajacol werden in einem Gemisch von 50 g Pyridin und 5 g Ameisensäure gelöst und dann unter Kühlung 5 g Phosgen eingeleitet. Das Endprodukt bestand aus Nädelchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 86° schmelzen, und sich mit dem von Béhal[2]) und von v. Heyden[3]) dargestellten Guajacolcarbonat identisch erwiesen.

Es sei hier noch erwähnt, dass in der letzten Zeit Erdmann[4]) durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Menthol in Pyridin das Mentholcarbonat in guter Ausbeute erhalten hat.

München, Mai 1898.

---

1) J. pr. Ch. 31, 407. — 2) Bl. [3], 11, 407. — 3) Friedländer, Patent Nr. 58129. — 4) J. pr. Ch. 56, 43.